نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 4، مهر - آبان 1397، ص. 559-543

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 4, Oct- Nov 2018, p. 543-559

بررسی اثر نوع تجمع زنجیره‌ای بر خصوصیات بافتی ژل مخلوط کاپا- یوتا کاراگینان

امیر جاجرمی[1]- بهاره عمادزاده[2*]- رسول کدخدائی[3]

تاریخ دریافت: 1396/05/25
تاریخ پذیرش: 1396/10/11

چکیده

کاراگینان از دسته پلی ساکاریدهای دریایی است که به واسطه حضور گروهای سولفیتی در زنجیره دارای خصوصیات عملگرایی ویژه‌ای می‌باشد. در این پژوهش تاثیر تجمع زنجیره‌ای در نتیجه حضور یون های پتاسیم و کلسیم بر خصوصیات بافتی ژل مخلوط کاپا- یوتا کاراگینـان بررسـی گردیـد. خصوصیات بافتی در آزمون سوراخ کردن جهت مطالعه خصوصیات بافتی ژل های تشکیل شده شامل سـختی، سـفتی، مـدول تغییـر شـکل پـذیری، ارتجاعیت ، نقطه تسلیم، محدوده رفتار خطی و آزمون رهایش تنش جهت بررسی تاثیر نوع تجمع زنجیره‌ای و نسبت بیوپلیمری بر خصوصـیات تـنـزل تنش در نتیجه نوع شبکه تشکیل شده انجام پذیرفت. نتایج نشان دهنده اثر مطلوب یون پتاسیم بر شبکه کاپا کاراگینان، ایجاد تجمع های درون زنجیره- ای و در نتیجه، افزایش پارامترهای فوق الذکر می‌باشد. از سوی دیگر، ساختار ایجاد شده در حضور یون کلسیم، دارای مدول تغییر شکل پذیری بالاتر در نتیجه ایجاد تجمعات بین زنجیره‌ای در شبکه است که این امر موجب کاهش پارامترهای سفتی، ارتجاعیت و نقطه تسلیم می گردد. در خصوص تغییر در نسبت بیوپلیمری در ژل های مورد بررسی، نتایج نشان دهنده افزایش پارامترهای ارتجاعیت و نقطه تسلیم با افزایش سطح یوتا کاراگینان در ژل ها به واسطه غالب شدن ساختار با درجه بالا از انعطاف پذیری زنجیره‌ای می‌باشد. نتایج آزمون رهایی تنش نشان داد که زمان تنزل تنش اولیـه در ژل‌هـای حاوی یون پتاسیم بیشتر از ژل‌های تشکیل شده در حضور یون کلسیم است. همچنین روند تغییرات در مدول تغییر شکل پذیری محاسبه شده با استفاده از مدل پلگ- نورمند دارای مشابهت با نتایج آزمون سوراخ کردن است.

واژه‌های کلیدی: تجمع زنجیره‌ای، ژل مخلوط کاراگینان، خصوصیات بافتی

مقدمه

کاراگینان پلی‌ساکاریدی با ساختار خطی و سولفاته می‌باشـد کـه به‌واسطه خصوصیات ژل‌دهندگی، بهبود بافت و پایدارکنندگی کاربرد وسیعی در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی پیدا کـرده اسـت (Saha and Bhattacharya، 2010؛ Li و همکـاران،، 2014) خصوصـیات عملگرایی کاراگینان در واقع وابسته به حضور گروه سولفات در زنجیره آن است. بر این مبنا، به سه گروه عمده کاپا، یوتـا و لامبـدا تقسـیم می‌گردد (Morris، 1990). کاپاکاراگینان دارای 1 گروه سولفاته، یوتا 2 گروه و لامبدا 3 گروه سولفاته به ازای هر دی‌سـاکارید در زنجیـره خود می‌باشند. حضور گروه‌هـای سـولفیت، بـا تغییـر در خصوصـیات پلـی‌الکترولیتـی زنجیـره موجـب تاثیرگـذاری بـر سـطح دافعـه الکترواستاتیکی در زمان تشکیل تجمـع‌هـای زنجیـره‌ای مـی‌گـردد. ساختار ژل در کاراگینان بر مبنای تشکیل مارپیچ‌های دوگانه[4] نسبی و تجمع‌های زنجیره‌ای در نتیجه حضور یون‌های با بار مخالف پیشنهاد گردیـده اسـت (Morris و همکـاران،، 1980). در نتیجـه تغییـرات پلی‌الکترولیتـی و دافعـه‌هـای الکترواسـتاتیکی مـا بـین زنجیـره‌هـا، خصوصیات بافتی هر یک از سه دسته کاراگینـان تحـت تـاثیر قـرار می‌گیرد. کاپاکاراگینان به‌واسطه حضور 1 گروه سـولفیت در زنجیـره خود و دافعه نسبی پایین‌تر امکان تشکیل مارپیچ‌های دوگانه با تراکم زنجیره‌ای بالاتر را فراهم می‌سازد؛ در نتیجه حضور کاتیون به‌عنـوان عامل ایجادکننده اتصـالات عرضـی، تشـکیل ژلـی بـا خصوصـیات استحکامی بالاتر امکان پذیر می‌شود. در مورد یوتاکاراگینان همانطور که اشاره شد با حضور دو گروه سـولفات در زنجیـره دی‌سـاکاریدی، دافعه الکترواستاتیک مانع از تشکیل تجمع‌هایی با درجه استحکام بالا می‌شود و این موضوع منجر به پدیدار شدن ژلی نرم و الاستیک (رفتار جامـد هـوکین) مـی‌گـردد (Imeson، 2011). در لامبـدا کاراگینـان

1، 2 و 3- به ترتیب دانشجوی دکتری، استادیار و دانشیار گـروه نانوفنـاوری مـواد غذایی، مؤسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، ایران.
(*مسئول مکاتبات: Email: b.emadzadeh@rifst.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v14i4.66898

4 partial double helix formation

به‌واسطه حضور 3 گروه سولفیت، دافعه شدید الکترواستاتیکی در زنجیره دی‌ساکاریدی مانع از تشکیل مارپیچ‌های دوگانه می‌شود. بنابراین تنها کاپا و یوتاکاراگینان توانایی تشکیل ژل را دارند. از سوی دیگر در نتیجه تفاوت طبیعت الکترواستاتیکی هر یک از زنجیره‌های این دو فرم کاراگینان (کاپا و یوتا) ساختارهای متفاوتی در حضور عوامل اتصال عرضی (کاتیون‌ها) تشکیل می‌گردد. مطالعات صورت گرفته در خصوص قابلیت تشکیل ژل درکاپا و یوتاکاراگینان در حضور کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی نشان‌دهنده تاثیر شعاع و ظرفیت یونی بر توانایی کاتیون در تشکیل ژل در این دو فرم کاراگینان می‌باشد (Hermansson و همکاران، 1991؛ Lai و همکاران، 1991). به‌عنوان مثال نمک سدیم توانایی تشکیل ژل را به‌واسطه شعاع یونی کم و عدم توانایی ایجاد اتصالات الکترواستاتیکی ندارد. همچنین ظرفیت یونی به‌واسطه تاثیرگذاری بر نوع تجمع زنجیره‌ای، خصوصیات ژل نهایی را تغییر می‌دهد (Morris، 1990).

بر مبنای نتایج گزارش شده پتاسیم و کلسیم به‌ترتیب یون مطلوب در تشکیل ژل کاپا و یوتاکاراگینان شناخته شده‌اند (Phillips و Williams، 2009). دلیل مطلوبیت هر یک از یون‌های ذکر شده به دلیل تشکیل ژل مربوط به خصوصیات پلی‌الکترولیکی زنجیره بیوپلیمری است. حضور تک گروه سولفیتی در زنجیره کاپاکاراگینان در نتیجه توان الکترواستاتیکی موجب می‌شود که یون پتاسیم قابلیت نفوذ سریعتر در نقاط اتصال و ایجاد تجمع‌های زنجیره‌ای را پیدا کند. اتصالات زنجیره‌ها در نتیجه پیوند یونی میان پتاسیم و گروه سولفات و ایجاد اتصالات الکترواستاتیکی با گروه دی گلوکز در زنجیره دیگر به‌واسطه شعاع یونی مطلوب آن، شکل می‌گیرد که موجب تشکیل تجمع های درون زنجیره ای[1] می‌گردد. ساختار ژل یوتاکاراگینان در نتیجه ایجاد پیوندهای یونی مابین گروه‌های سولفیتی در زنجیره‌های مجاور با یکدیگر و تشکیل تجمع‌های بین زنجیره‌ای[2] تشکیل ژل می‌دهد (Dumitriu، 2004). هر یک از فرم‌های ذکر شده کاراگینان علاوه بر نمک‌های مطلوب خود، توانایی تشکیل ساختار در حضور یون مطلوب دیگری را نیز دارند (Morris و Belton، 1982؛ MacArtain و همکاران، 2003؛ Liu و Li، 2016). نوع تجمع‌های بین زنجیره‌ای (داخلی و بینابینی) در نتیجه نوع یون در دسترس موجب تشکیل خصوصیات بافتی متفاوت در ژل حاصله می‌گردد.

با توجه به مطالب بالا، از طریق مخلوط نمودن کاپا و یوتاکاراگینان و با تکیه بر تفاوت مابین خصوصیات ژل حاصل از آنها از یک‌سو و از سوی دیگر، تغییر در نوع تجمع زنجیره‌ای در نتیجه حضور یون های مختلف می‌توان طیف گسترده‌ای از بافت با خصوصیات از پیش تعیین شده را تهیه کرد. از این رو هدف از تحقیق حاضر ارزیابی خصوصیات بافتی حاصل از مخلوط کاپا و یوتاکاراگینان در حضور نمک پتاسیم و کلسیم می‌باشد. خصوصیات بافتی با استفاده از آزمون رهایش تنش[3] در ناحیه غیرخطی و آزمون سوراخ کردن[4] مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

کاپا و یوتا کاراگینان به‌ترتیب با نام‌های تجاری Genugel و Genuvisco از شرکت سی‌پی‌کلکو دانمارک (CP Kelco, Lille Skensved, Denmark) و نمک‌های کلرید پتاسیم و کلسیم در فرم آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری گردید.

آماده‌سازی نمونه‌ها

مخلوط کاپا و یوتاکاراگینان در نسبت‌های 2:1، 1/5: 1/5 و 1:2 در غلظت کل 0/3 درصد وزنی/ وزنی تهیه گردید. مخلوط‌های بیوپلیمری تهیه شده پس از طی زمان آبگیری اولیه به حمام آب در دمای 90 درجه سانتی‌گراد منتقل و در این دما به مدت 20 دقیقه نگهداری گردید. پس از خارج کردن محلول‌ها از حمام آب، جهت تشکیل ژل، یون‌های پتاسیم و کلسیم به‌گونه‌ای به محلول‌ها اضافه شدند که قدرت یونی محلول‌ها در سطوح 2/5، 5 و 7/5 میلی‌مول تنظیم گردد. مخلوط حاصله در ظروف مناسب جهت انجام آزمون قرار گرفته و به‌منظور رسیدن به پایداری به یخچال (دمای 4 درجه سانتی‌گراد) منتقل گردید. نمونه‌ها 24 ساعت پیش از انجام آزمون‌ها در این دما نگهداری شدند.

آزمون‌های بافتی

خصوصیات بافتی ژل‌های تهیه شده با استفاده از بافت‌سنج مدل TA-XT Plus (Stable Micro Systems, Surrey, UK) مورد بررسی قرار گرفت. دمای انجام آزمون با استفاده از سیستم پلتیر در 4 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. هر نمونه حداقل 10 دقیقه پیش از انجام آزمون در محفظه کنترل دما به‌منظور هم دما شدن نگهداری گردید.

آزمون سوراخ کردن

آزمون سوراخ کردن با استفاده از پروبی از جنس آلومینیوم با سطح مقطع مسطح و قطر2 میلی‌متر در سرعت 10 میلی‌متر در دقیقه و عمق نفوذ 12 میلی‌متر (نصف ارتفاع نمونه) صورت پذیرفت (Gregson و همکاران، 1999). پارامترهای بافت‌سنجی شامل سفتی، سختی، مدول تغییر شکل، ارتجاعیت، نقطه تسلیم و تنش تسلیم به‌دست آمدند.

1 Intra chain association
2 Inter chain association
3 Stress relaxation test
4 Puncture test

آزمون رهایی تنش

این آزمون به‌طور گسترده‌ای برای بررسی خواص ویسکوالاستیک مواد غذایی به‌کار می‌رود. در این آزمون نمونه تحت یک تغییر شکل سریع و از پیش تعیین شده قرار می‌گیرد، سپس مقادیر تنش به‌عنوان تابعی از زمان در یک تغییر شکل ثابت اندازه‌گیری می‌شود. آزمون رهایی تنش با استفاده از پروبی با قطر 75 میلی‌متر با سرعت 2 میلی‌متر بر دقیقه جهت اعمال کرنش در سطح 20 درصد و تغییرات تنش در بازه زمانی 1 دقیقه با سرعت نمونه‌برداری 50 نقطه در ثانیه جهت ثبت داده‌ها انجام شد.

مدل‌سازی رفتار ویسکوالاستیک

جهت مدل‌سازی رفتار ویسکوالاستیک مدل پلگ و نورمند بر مبنای ارزیابی رفتار در ناحیه غیرخطی مورد استفاده قرار گرفت (Peleg و Normand، 1983).

$$\frac{F(0).t}{F(0)-F(t)} = k1 + k2t \qquad (1)$$

در این مدل $F(0).t$ معادل با نیروی اولیه، $F(t)$ تنزل تنش در زمان، $k1$ نشان‌دهنده نرخ تنزل تنش اولیه و $k2$ سطح مماس فرضی پارامتر آرامیدگی نرمالایز شده است. از آنجا که پارامتر $k2$ به‌صورت نسبت بدون بعد بیان می‌شود معادل مدول و یا تنش بیان می‌گردد. بر مبنای مدل، مدول مجانب بعد از زمان آرامیدگی از معادله ذیل قابل دستیابی می‌باشد.

$$E(A) = \frac{F(0)}{A\varepsilon}.\left[1-\frac{1}{k2}\right] \qquad (2)$$

همانطور که ذکر شد در این معادله، F(0) معادل با نیروی اولیه، A سطح مقطع اعمال نیرو، ε کرنش اعمالی و k2 داده حاصل از برازش منحنی بر مبنای نیروی نرمالایز در برابر زمان می‌باشد.

جهت برازش رفتار تجربی بر رفتار ریاضی از جعبه ابزار برازش منحنی نرم‌افزار متلب (R2010a) استفاده گردید. رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار اکسل 2016 انجام شد.

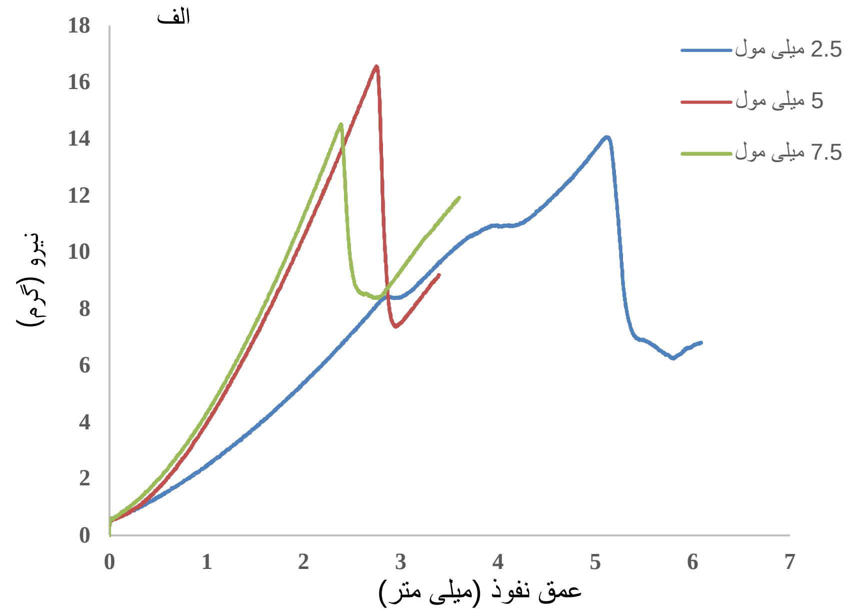
نتایج و بحث

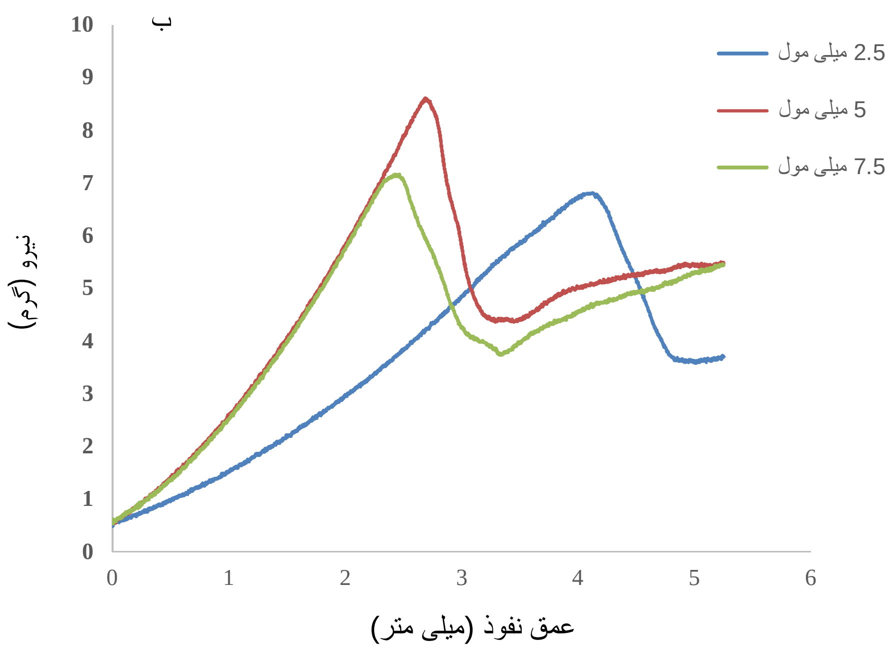
آزمون سوراخ کردن

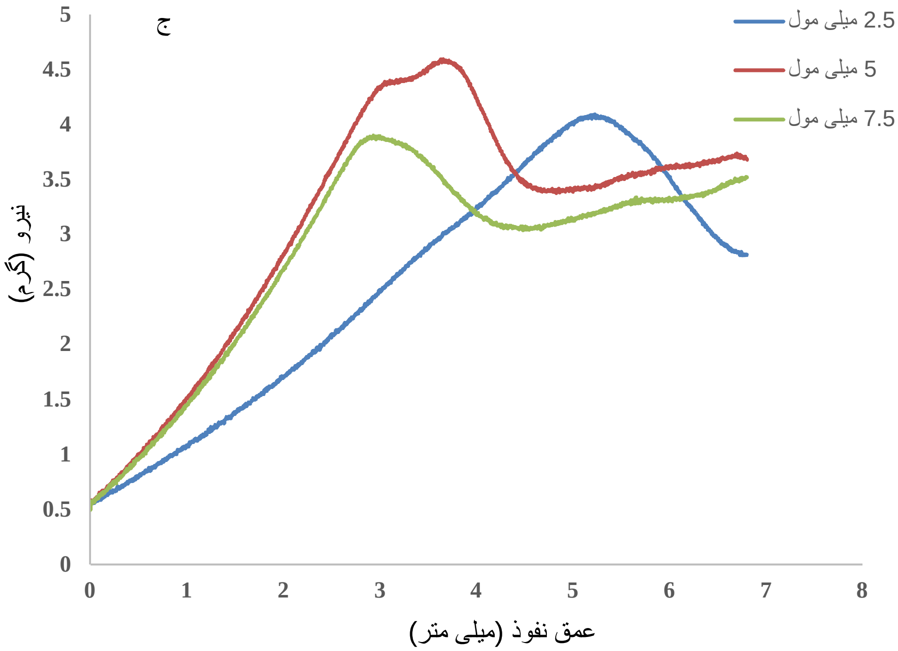
در ارزیابی ساختارهای ژل حاصل از بیوپلیمرهای غذایی به‌واسطه حضور آب به‌عنوان جزء با درصد قالب و با توجه به خصوصیات عدم تراکم‌پذیری سیال، ضریب پوآسون ساختار به‌عنوان شاخصی از تغییرات عرضی به طولی، به مقدار 0/5 نزدیک است. با توجه به ضریب پوآسون، اعمال نیروی نرمال در آزمون فشردگی در سطح مخرب منجر به ظهور خطاهایی نظیر تجمع منطقه‌ای نیرو در ساختار (ظاهر شدن اثر بشکه‌ای[1]) از یک‌سو و ظاهر شدن تاثیر کف از سوی دیگر می‌گردد. با توجه به خطاهای ایجاد شده، داده‌های حاصله تحت تاثیر این عوامل قرار می‌گیرند و با توجه به تاثیرگذاری بیشتری که در مقایسه با خصوصیات بافتی نمونه ایجاد می‌کنند، داده‌های استخراجی دارای عدم صحت در ارزیابی رفتار بافتی می‌گردند. از طرف دیگر در آزمون فشاری میزان نیروی وارد شده بر سطح تا لحظه ایجاد شکست افزایش پیدا می‌کند و با توجه به خصوصیات ساختار توده رفتار بافتی ظاهر می‌گردد. از سوی دیگر، در آزمون سوراخ کردن مورد استفاده در این پژوهش، نیروی نرمال در سطح افزایش پیدا می‌کند و پس از عبور از نقطه تسلیم ساختار با ظاهر شدن نیروی برشی، پروب در ساختار نفوذ و خصوصیات داخلی ساختار در نتیجه اعمال نیرو ظاهر می‌گردد. با توجه به مطالب بالا، به دلیل مزایای آزمون سوراخ کردن در مقایسه با آزمون فشاری، از این آزمون در جهت بررسی خصوصیات بافتی استفاده گردید.

اشکال 1 و 2 به‌ترتیب تغییرات نیرو در برابر عمق نفوذ در ژل‌های تشکیل شده در حضور نمک کلسیم و پتاسیم را نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی نسبت های کاپا به یوتاکاراگینان در حضور هر دو نمک، الگوی تغییرات با افزایش قدرت یونی محیط یکسان می‌باشد. در شکل 1 (ژل مخلوط در حضور کلسیم)، با افزایش قدرت یونی در محیط، ساختار تشکیل شده در تمامی نسبت‌های بیوپلیمری، تغییر رفتاری از یک ساختار پلاستیک به ساختاری الاستیک (سخت) و شکننده را نشان می‌دهد. با افزایش قدرت یونی در محیط تعداد اتصالات عرضی در نتیجه قرارگیری یون در نواحی اتصال افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه رشد اتصالات عرضی، کلاف‌های شبکه به دلیل تراکم بیشتر قدرت انعطاف‌پذیری خود را از دست می‌دهند و ساختاری با درجه شکنندگی بالاتر تشکیل می‌دهند (Parker و همکاران، 1993). افزایش شکنندگی در نتیجه افزایش قدرت یونی را به نوع تجمع زنجیره‌ای تشکیل شده در شبکه نیز می‌توان مرتبط دانست. یون کلسیم همانطور که در بخش مقدمه اشاره گردید با تشکیل ساختاری بین زنجیره‌ای در نتیجه قرارگیری یون دو ظرفیتی مابین گروه‌های سولفات در زنجیره‌های مجاور تشکیل کلاف‌های متراکم‌تری می‌دهد. بنابراین، افزایش ضخامت در کلاف‌های شبکه منجر به کاهش انعطاف پذیری و افزایش سختی در شبکه می‌گردد.

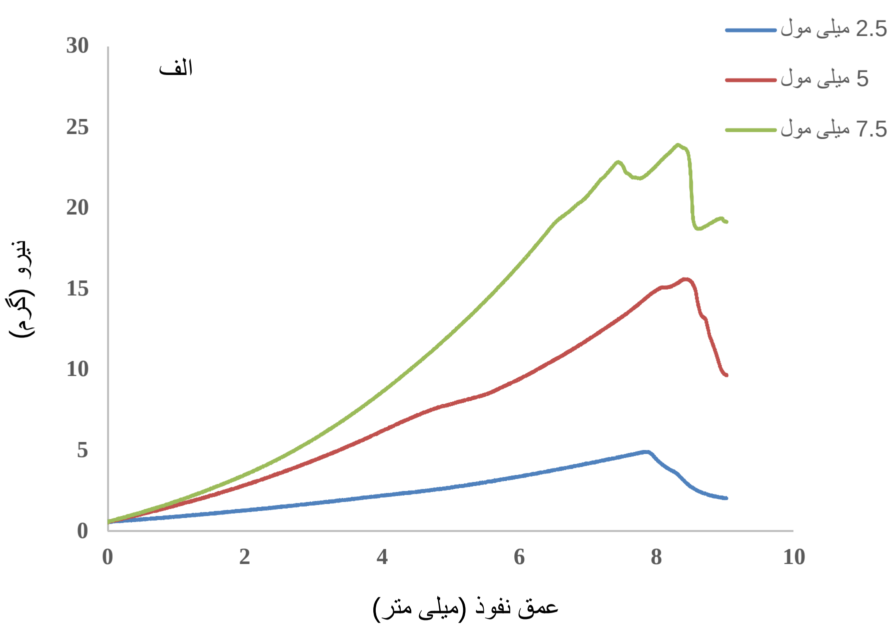
[1] Barreling effect

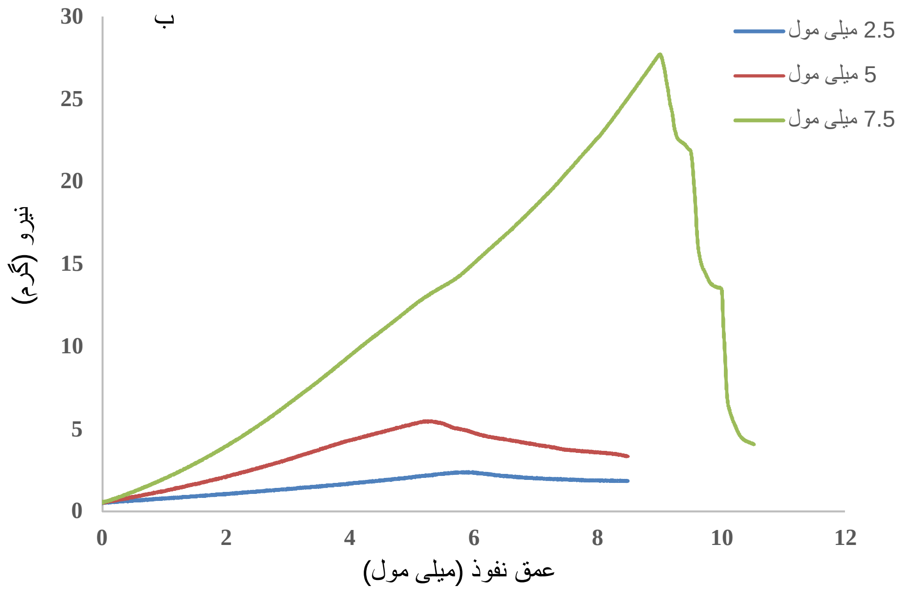

الف
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
نیرو (گرم)
0 1 2 3 4 5 6 7
عمق نفوذ (میلی متر)
2.5 میلی مول
5 میلی مول
7.5 میلی مول

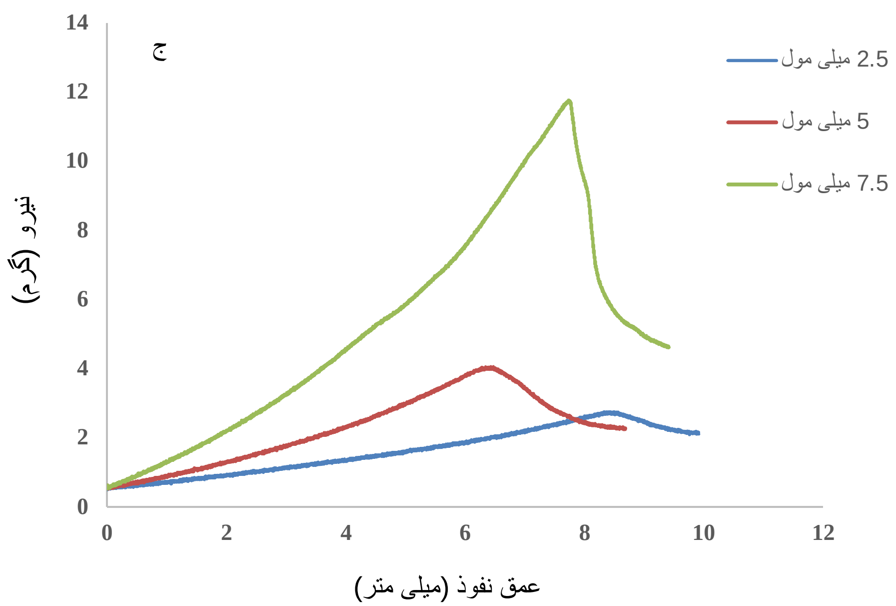

ب
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
نیرو (گرم)
0 1 2 3 4 5 6
عمق نفوذ (میلی متر)
2.5 میلی مول
5 میلی مول
7.5 میلی مول



شکل 1- رفتار مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون کلسیم. الف: نسبت 1یوتا- 2 کاپا، ب: نسبت برابر از هر یک از بیوپلیمرها، ج: نسبت 2 یوتا- 1 کاپا







شکل 2- رفتار مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون پتاسیم. الف: نسبت1 یوتا- 2 کاپا ب: نسبت برابر از هر یک از بیوپلیمرها، ج: نسبت 2 یوتا- 1 کاپا

در مقابل، با افزایش قدرت یونی حاصل از حضور نمک پتاسیم در مخلوط (شکل 2)، ساختار به سمت تشکیل شبکه‌ای با ساختاری پلاستیک می‌رود. به‌عبارت دیگر بر خلاف رفتار مشاهده شده در حضور نمک کلسیم، افزایش در قدرت یونی در ژل مخلوط موجب افزایش تغییر شکل پذیری شبکه می‌گردد. افزایش سطح پلاستیسیته ساختار با افزایش قدرت یونی بر مبنای محدوده تناسب قابل تشخیص است (شکل 2). محدوده تناسب بر مبنای تعریف، ناحیه‌ای است که پس از آن رفتار مابین تنش و کرنش به‌صورت غیرخطی ظاهر می‌شود (Gunasekaran و همکاران، 2002). هنگامی که ساختاری با خصوصیات پلاستیک (موم سان) تحت اعمال نیرو قرار گیرد از خود

خاصیت کشسانی نشان می‌دهد. هنگامی که بار اعمالی از حد معینی عبور کند (تنش تسلیم)، ماده رفتار تغییر شکل‌پذیری بالاتری از خود نشان می‌دهد که این تغییر شکل ایجاد شده پس از برداشت نیرو به‌صورت کامل رفع نمی‌شود. به این بخش از تغییر شکل، رفتار پلاستیک گفته می‌شود. همانطور که در شکل 2 مشاهده می‌شود پلاستیسیته ساختار با افزایش نسبت کاپاکاراگینان در مخلوط افزایش پیدا می‌کند. ایجاد ساختار پلاستیک را به نوع تجمع درون زنجیره‌ای تشکیل شده در حضور پتاسیم می‌توان نسبت داد. تجمع درون زنجیره‌ای به تشکیل کلاف‌هایی با تراکم پایین تر منجر می‌شود از این‌رو در نتیجه اعمال نیرو مقاومت کمتری به تغییر شکل از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل رفتار پلاستیک بر رفتار الاستیک در شبکه غالب می‌شود

سختی ژل مخلوط کاراگینان

پارامتر سختی حداکثر نیروی ثبت شده در منحنی بافت‌سنجی هنگام غلبه نیروی اعمال شده توسط پروب بر سطح ساختار است (Mohsenin، 1970). در واقع این پارامتر شاخصی از نوع تراکم ملکولی و پلیمریزاسیون زنجیره‌ای در شبکه ژل می‌باشد. با قرارگیری یون در منطقه اتصال[1]، پلیمریزاسیون زنجیره‌ای موجب افزایش تراکم ملکولی و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر نفوذ پروب به داخل ساختار می‌گردد. همانطور که در اشکال 3 و 4 مشاهده می‌شود با افزایش قدرت یونی در حضور نمک پتاسیم و کلسیم، در تمامی نسبت‌ها پارامتر سختی افزایش پیدا می‌کند. این پارامتر در حضور نمک کلسیم در سطح 7/5 میلی‌مول به‌صورت جزئی کاهش نشان می‌دهد (شکل 4). پتاسیم یون مطلوب برای شبکه کاپاکاراگینان است. در سامانه ژلی کاپا و یوتاکاراگینان، شبکه کاپاکاراگینان به‌عنوان جزء با ساختار ژل سخت می‌باشد. به همین دلیل همانطور که در اشکال 3 و 4 مشاهده می‌شود تغییرات در سختی ژل‌ها در حضور یون پتاسیم در مقایسه با کلسیم با شدت بیشتری با افزایش قدرت یونی تغییر می‌کند. به عبارت دیگر با افزایش قدرت یونی در حضور پتاسیم با توجه به تمایل پتاسیم برای قرارگیری در نواحی اتصال تشکیل شده در جزء کاپاکاراگینان، ساختاری با درجه سختی بالاتر در مقایسه با ساختار تشکیل شده در حضور یون کلسیم ایجاد می‌شود. از سوی دیگر در حضور یون کلسیم با توجه به تمایل آن به قرارگیری در نواحی اتصال یوتاکاراگینان نسبت به شرکت در تشکیل ساختار کاپاکاراگینان، شاهد افزایش پارامتر سختی با شدت کمتر تحت تاثیر قدرت یونی در محیط هستیم. تمایل یون برای قرارگیری در هر یک از نواحی اتصال بیوپلیمرهای موجود در مخلوط، مربوط به خصوصیات پلی‌الکترولیتی زنجیره‌ها از یک‌سو و از سوی دیگر دمای‌گذار از حالت سل به ژل در بافت مخلوط طی فرآیند سرد شدن و تشکیل ژل می‌باشد. در فرآیند تشکیل ساختارهای حاصل از مخلوط بیوپلیمرها، خصوصیات ساختاری به‌صورت عمده تحت تاثیر جزئی از مخلوط قرار می‌گیرد که در دمای بالاتری گذار سل به ژل را نشان می‌دهد (Norziah و همکاران،.2006). در قدرت یونی 2/5 و 5 میلی‌مول در تمامی نسبت‌های مخلوط ژلی، پارامتر سختی در حضور یون کلسیم نسبت به پتاسیم مقادیر بالاتری را دارا است. همچنین شکل 4 نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی از سطح 5 به 7/5 میلی‌مول کاهش جزئی در پارامتر سختی در ژل‌های تشکیل شده در حضور کلسیم ایجاد می‌شود. این کاهش می‌تواند به دلیل ایجاد دافعه الکترواستاتیکی ناشی از افزایش غلظت یون کلسیم در محل قرار گیری در نواحی اتصال باشد. MacArtain و همکاران (2003) نیز نتیجه مشابهی در خصوص کاهش سختی ژل حاصل از کاراگینان با افزایش نسبت کلسیم در محیط گزارش کردند. همچنین کاهش در پارامتر سختی با افزایش غلظت کلسیم در محیط، در ژل‌های حاصل از مخلوط ژلان با گروه‌های آسیل بالا و پایین و همچنین ژلاتین و ژلان نیز مشاهده شده است (Lau و همکاران، 2000؛ Mao و همکاران، 2000).

سفتی ژل مخلوط کاراگینان

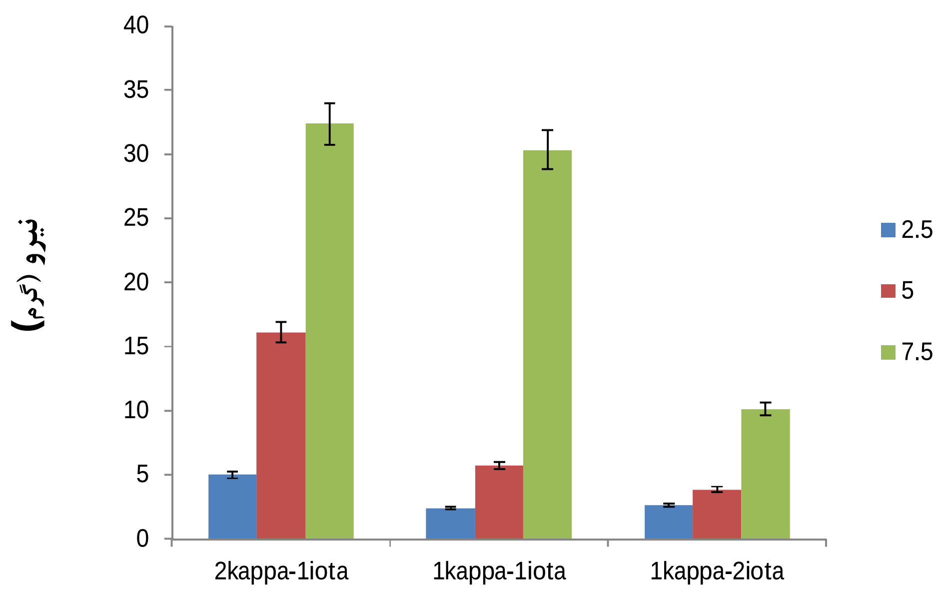
سفتی به میزان انرژی جذب شده در ساختار تا لحظه ایجاد شکست تعریف می‌گردد و در منحنی بافت‌سنجی سطح زیر منحنی تا لحظه شکست به‌عنوان معیار سفتی در نظر گرفته می‌شود. تغییرات سفتی در ژل‌های مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان به‌عنوان تابعی از قدرت یونی در حضور یون پتاسیم و کلسیم به‌ترتیب در اشکال 5 و 6 نشان داده شده است. همانطور که در شکل 5 ملاحظه می‌شود افزایش قدرت یونی در حضور یون پتاسیم باعث افزایش سفتی سامانه مخلوط ژل شده است. این افزایش قدرت یونی در سطح 7/5 میلی‌مول بر روی ژل حاصل از نسبت‌های مساوی از بیوپلیمرها و ژل مخلوط با نسبت غالب از کاپا کاراگینان تاثیر معناداری ایجاد نکرد ($P>0/05$). نتیجه مشابهی در نمونه‌های دارای قدرت یونی 2/5 میلی‌مول و با نسبت‌های برابر 2 بیوپلیمر و نیز سامانه دارای نسبت غالب از یوتاکاراگینان مشاهده شد. به‌طور عکس افزایش قدرت یونی در حضور یون کلسیم موجب کاهش سطح زیر منحنی و در نتیجه کاهش سفتی ژل مخلوط گردید. همچنین تغییر در نسبت بیوپلیمری در مخلوط در حضور یون کلسیم در مقایسه قدرت‌های یونی یکسان میان ژل‌های تشکیل شده با نسبت برابر و نسبت غالب یوتاکاراگینان تفاوت معنی‌داری دیده نشد. در مقایسه میان ژل‌های تشکیل شده در حضور یون پتاسیم و کلسیم، در تمامی قدرت‌های یونی مورد بررسی، ژل‌های مخلوط تشکیل شده در حضور پتاسیم سفتی بالاتری از خود

1 Junction zone

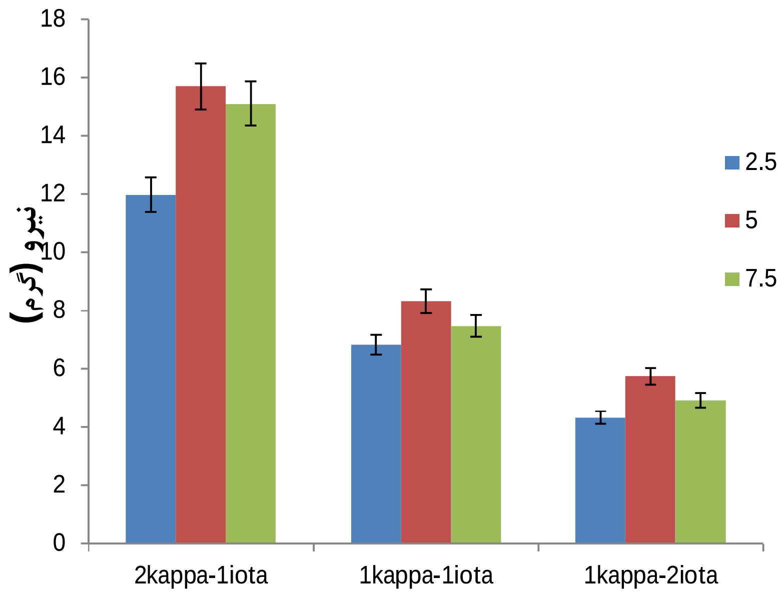
نشان می‌دهند (شکل 5 و 6). افزایش پارامتر سفتی در حضور پتاسیم در مقایسه با کلسیم مربوط بـه افـزایش خصوصـیت پلاستیسـیته در نتیجه تاثیر یون پتاسیم می‌باشد. بـه دلیـل وجـود رفتـار پلاسـتیک، کرنشی همگن تحت تاثیر اعمال نیرو، در ساختار توسعه پیدا می‌کنـد که موجب افزایش جذب انرژی و پارامتر سفتی می‌شود. توسعه کرنش همگن در ساختار تشکیل شده در حضور یون پتاسیم، مربوط به ایجاد ساختاری با تجمعات درون زنجیره‌ای به‌واسطه طبیعت الکترولیتی یون می‌باشد. کاپا کاراگینان به دلیل ایجاد تجمعات بین زنجیره‌ای رفتـار متفاوتی تا نقطه شکست از خود نشان می‌دهد. در شبکه ایجاد شده در حضور پتاسیم، ماهیت شاخه‌ای ساختار موجب تنیده شدن زنجیره‌ها در یکدیگر و ایجـاد شـبکه‌ای منسـجم و پیوسـته مـی‌شـود (Amici و همکاران،.2002). ساختار درون زنجیره‌ای پیوسته شبکه، باعث توزیع همگن تغییر شکل در ساختار (عـدم ایجـاد تـنش در یـک ناحیـه) و افزایش مقاومت به شکست مـی‌گـردد (Wang و همکـاران،.2007). نتایج مشابهی در خصوص افزایش مقاومت کششی کاپاکاراگینـان در حضور یون پتاسیم و رابطه آن با نوع میکرو سـاختار شـبکه تشـکیل شده توسط سایر محققین گـزارش شـده اسـت (Thrimawithana و همکاران،.2010). در مقابل، ساختار شبکه‌ای کاپاکاراگینان به‌واسـطه تشکیل تجمعات بین زنجیره‌ای، موجـب ایجـاد سـاختاری بـا درجـه سختی بیشتر در کلاف هـای تشـکیل شـده مـی‌گـردد (Liu و Li، 2016). ایجاد چنین ساختاری در حضور کلرید کلسیم، باعث سخت‌تر شدن و عدم انعطاف‌پذیری کلاف‌های تشکیل شده می‌گردد. نتیجـه این امر، افزایش مدول الاستیک در شبکه کاپاکاراگینان در حضور یون کلسیم و ایجـاد شکسـت پیوسـته در سـاختار مـی‌باشـد. (Parker و همکاران،.1993).

مدول تغییر شکل‌پذیری ژل مخلوط کاراگینان

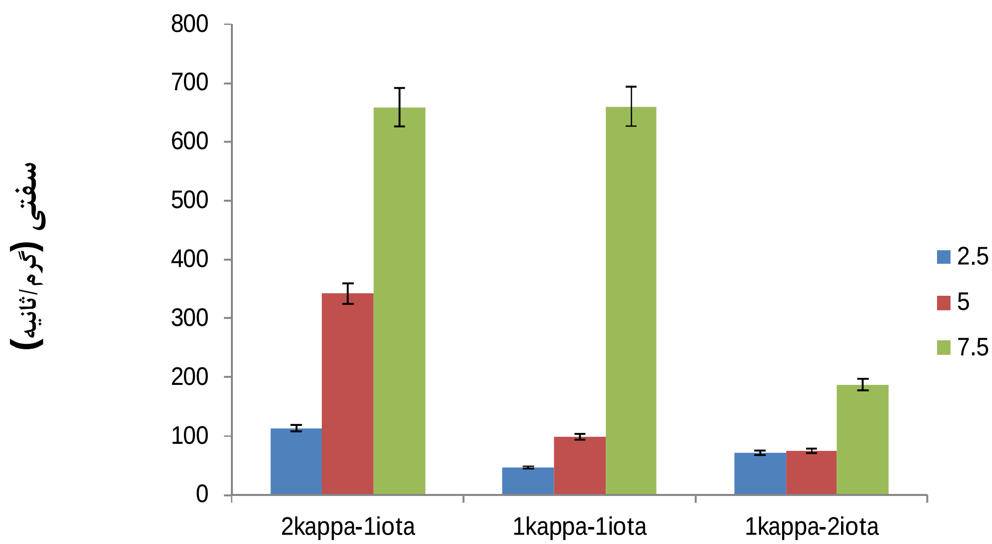
مدول تغییر شکل‌پذیری به‌صورت مقاومت ساختار در برابر تغییـر شکل‌محوری تعریف می‌گردد و به‌عنوان معیاری از استحکام ساختاری شناخته می‌شود. مدول بر مبنای محاسبه شیب خط در ناحیـه خطـی تغییرات تنش به کرنش در منحنی بافت‌سنجی به‌صورت کمی گزارش می‌گردد. تغییرات مدول در نتیجه افزایش قـدرت یـونی و همچنـین تغییر در نسبت بیوپلیمرها در ژل مخلـوط در حضـور یـون پتاسـیم و کلسیم به‌ترتیب در اشکال 7 و 8 نشان داده شده است. در حضور هـر دو یون و نسبت‌های مشابه، با افـزایش قـدرت یـونی بـا توجـه بـه شکل‌گیری نواحی اتصال بیشتر مقدار مدول افزایش می‌یابد. همچنین در نتیجه افزایش جزء کاپاکاراگینان در مخلوط، با توجه به خصوصیات پلی‌الکترولیکی زنجیره و تشکیل ساختاری با درجه پیوستگی بـالاتر، افزایش استحکام در ساختار ژل دیده می‌شود.



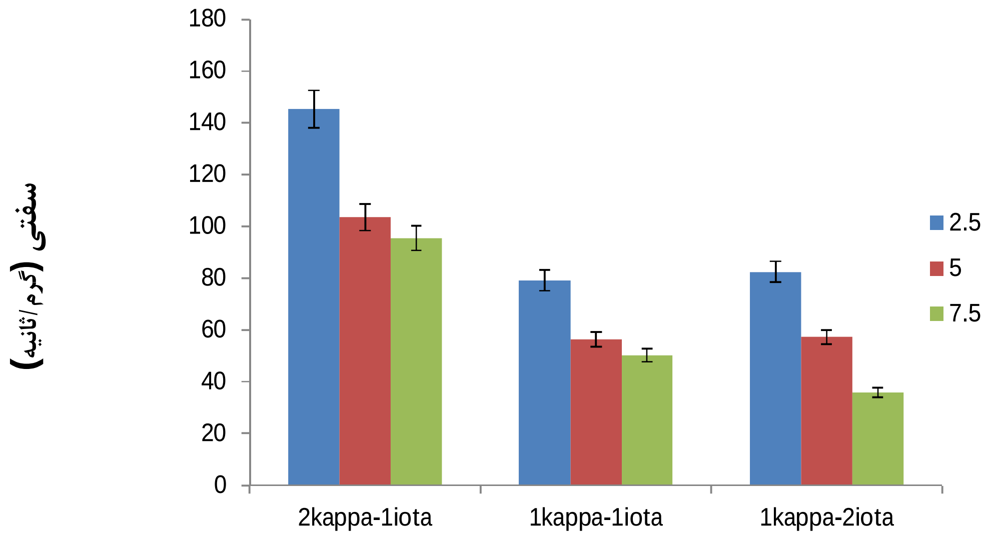
شکل 3- اثر تغییرات در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی بر سختی ژل مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در حضور یون پتاسیم



شکل 4- اثر تغییرات در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی بر سختی ژل مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در حضور یون کلسیم

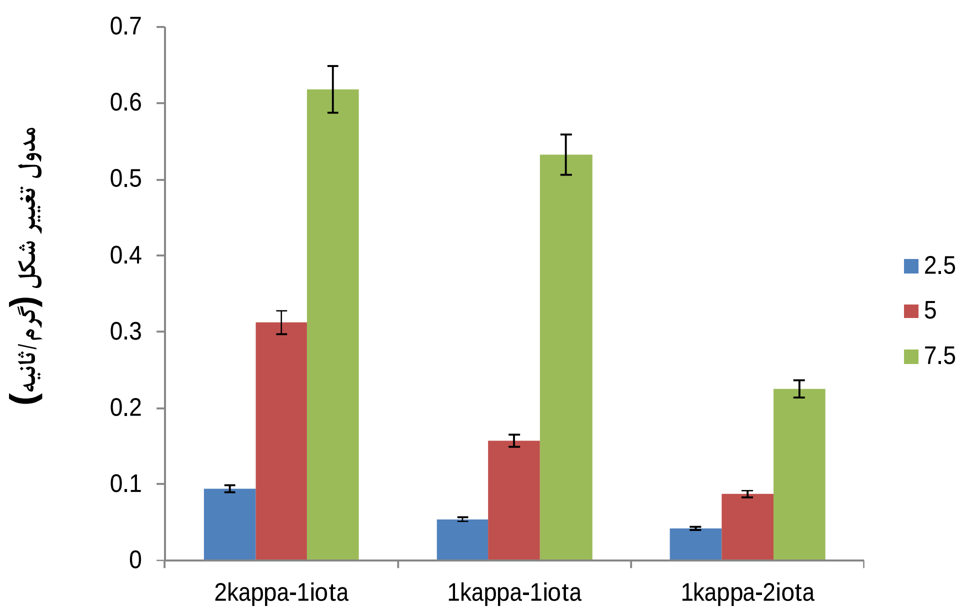


شکل 5- سفتی ژل مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون پتاسیم

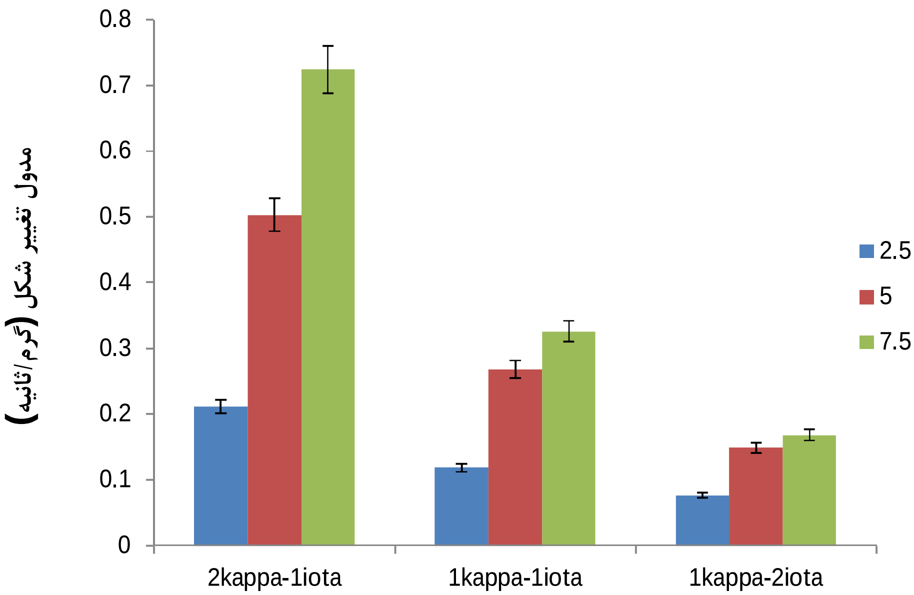


شکل 6- سفتی ژل مخلوط کاپا- یوتا کاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون کلسیم

همانطور که ملاحظه می‌شود در تمامی نسبت‌های مورد بررسی در مخلوط ژل، تغییرات مدول در حضور یون کلسیم به‌صورت شدیدتری در مقایسه با یون پتاسیم افزایش نشان می‌دهد (شکل 7 و 8). این مشاهده در نتیجه ایجاد تجمعات بین زنجیره‌ای مجاور با یکدیگر و افزایش در ضخامت کلاف‌های شبکه در حضور یون کلسیم می‌باشد (Liu و Li، 2016). به‌طور عکس، در حضور یون پتاسیم، تجمعات درون زنجیره‌ای شبکه دارای کلاف‌هایی با ضخامت کم و گسترده ایجاد می‌باشد (Amici و همکاران، 2002). ضخامت و تراکم زنجیره‌ای در شبکه ژل تشکیل شده، با تاثیر بر میزان سختی زنجیره ها میزان مدول تغییر شکل پذیری را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نتایج مشابهی در خصوص افزایش استحکام ژل حاصل از مخلوط خمیر ماهی حاوی یوتا و کاپاکاراگینان در حضور یون کلسیم در مقایسه با پتاسیم و سدیم گزارش گردیده است (Montero و Pérez-Mateos، 2002).



شکل 7- استحکام در برابر تغییر شکل ژل مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون پتاسیم



شکل 8- استحکام در برابر تغییر شکل ژل مخلوط کاپا- یوتاکاراگینان در نتیجه تغییر در نسبت بیوپلیمری و قدرت یونی در حضور یون کلسیم

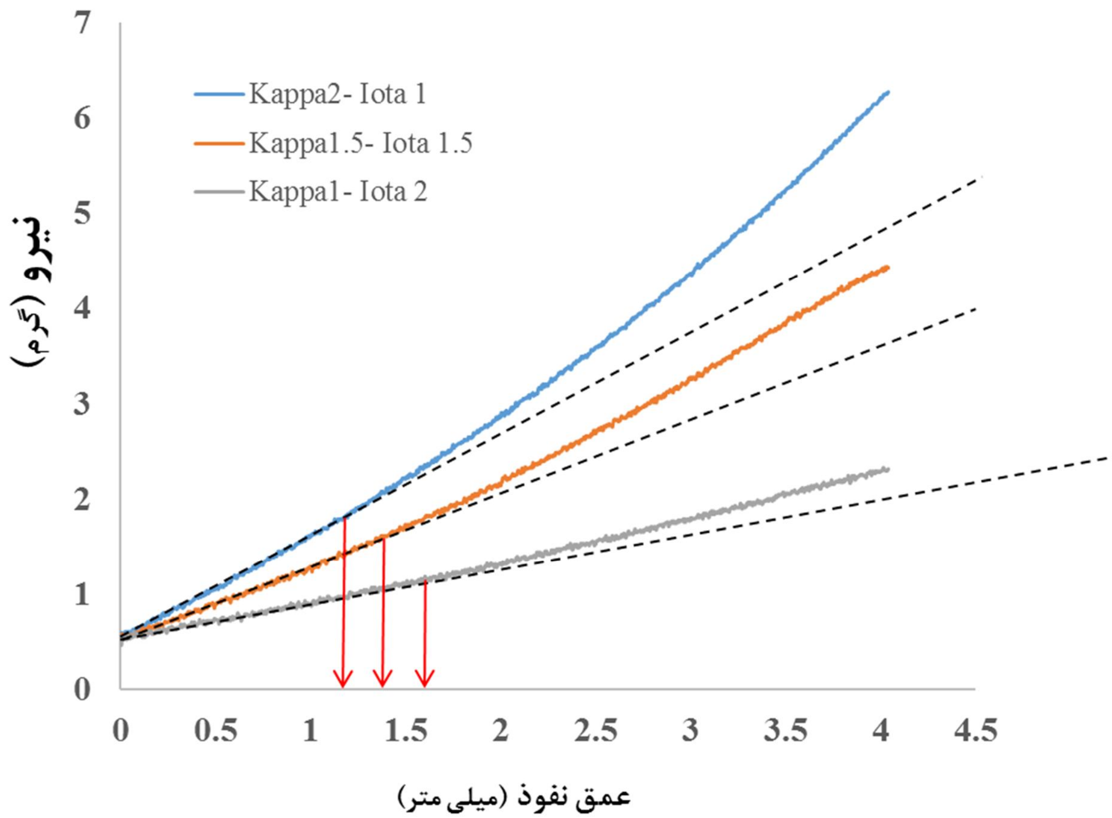
ارتجاعیت، نقطه تسلیم و طول ناحیه خطی ژل مخلوط کاراگینان

ارتجاعیت به‌عنوان میزان انرژی جذب شده توسط ساختار در ناحیه خطی تنش به کرنش؛ نقطه تسلیم، شاخصی از اندازه ناحیه خطی و تنش تسلیم، به‌عنوان تنش بیشینه در خروج از ناحیه خطی می‌باشد. بر مبنای تعاریف ارائه شده هرقدر ماده دارای نقطه تسلیم بالاتر و مدول تغییر شکل‌پذیری کم‌تری باشد (کاهش شیب منحنی و افزایش سطح زیر منحنی)، پارامتر ارتجاعیت مقادیر بالاتری پیدا می‌کند. کاهش استحکام ساختاری در نتیجه افزایش انعطاف‌پذیری بین زنجیره‌ای موجب گسترش ناحیه خطی و در نتیجه افزایش ارتجاعیت می‌گردد. با توجه به خصوصیات مشاهده شده در بررسی سختی، سفتی و مدول تغییر شکل‌پذیری در قسمت‌های پیشین و مشاهده رابطه میان این سه پارامتر، نوع تجمعات زنجیره‌ای ناشی از حضور یون پتاسیم و کلسیم در محیط، می‌توان چنین استنباط کرد که در حضور یون پتاسیم نسبت به کلسیم با توجه به نوع ساختار تشکیل شده (ایجاد تجمعات درون زنجیره‌ای)، ارتجاعیت بالاتری در ساختار ایجاد می‌شود. افزایش ارتجاعیت در ساختار را می‌توان به افزایش نقطه تسلیم در نتیجه افزایش ناحیه خطی نسبت داد. در مواد دارای خواص ویسکوالاستیک، در هنگام اعمال نیرو، بازآرایی مولکولی در ساختار صورت می‌پذیرد که این بازآرایی با تغییر مکان زنجیره‌ها در ساختار، به‌عنوان خزش شناخته می‌گردد. در حقیقت ناحیه خطی بازآرایی زنجیره‌ای با تغییر موقعیت فضایی جهت حفظ ساختار می‌باشد. از آنجا که در حضور یون پتاسیم، ساختار شبکه‌ای دارای در هم تنیده شدن از نوع درون زنجیره‌ای می‌باشد درگیری کم‌تر میان زنجیره‌های مجاور وجود دارد که این امر می‌تواند جابه‌جایی در جهت تغییر مکان در هنگام افزایش نیرو را با آزادی عمل بیشتر ایجاد کند. از سوی دیگر در حضور یون کلسیم به دلیل ایجاد ساختار شبکه‌ای از نوع اتصالات بین زنجیره‌ای، در هنگام اعمال نیرو به دلیل تراکم بالاتر در نقاط اتصال میان زنجیرها، فضای لازم برای تغییر مکان، محدودتر و در نتیجه همگرایی با تنش در جهت حفظ ساختار صورت نمی‌گیرد. در شکل‌های 9 و 10 به‌ترتیب تغییرات نیرو در نسبت برابر از هر یک از بیوپلیمرها در ژل مخلوط به‌عنوان تابعی از یون پتاسیم و کلسیم ارائه شده است. در حضور یون پتاسیم در مقایسه با ساختار تشکیل شده در حضور یون کلسیم، شاهد افزایش سطح زیر منحنی به دلیل مدول تغییر شکل‌پذیری پایین‌تر می‌باشیم که موجب افزایش ارتجاعیت ساختار می‌شود. از سوی دیگر، تغییر در نسبت بیوپلیمرها در ژل مخلوط، نشان می‌دهد که با افزایش نسبت یوتاکاراگینان ساختار شبکه انعطاف‌پذیری بالاتری از خود نشان می‌دهد که در نتیجه آن نقطه تسلیم افزایش می‌یابد. این افزایش در نقطه تسلیم منجر به افزایش سطح زیر منحنی و در نتیجه افزایش ارتجاعیت در ساختار می‌گردد. وجود دافعه بالاتر میان زنجیره‌های شرکت‌کننده در تشکیل مارپیچ سه‌گانه یوتاکاراگینان موجب تشکیل شبکه‌ای با انعطاف‌پذیری بالاتر و حصول چنین نتیجه شده است. از سوی دیگر با توجه به شکل‌های 9 و 10 ملاحظه می‌گردد که در حضور یون پتاسیم و تشکیل تجمعات درون زنجیره‌ای شبکه، محدوده رفتار خطی در مقایسه با ساختار ژل تشکیل شده (اتصالات بین زنجیره‌های) در

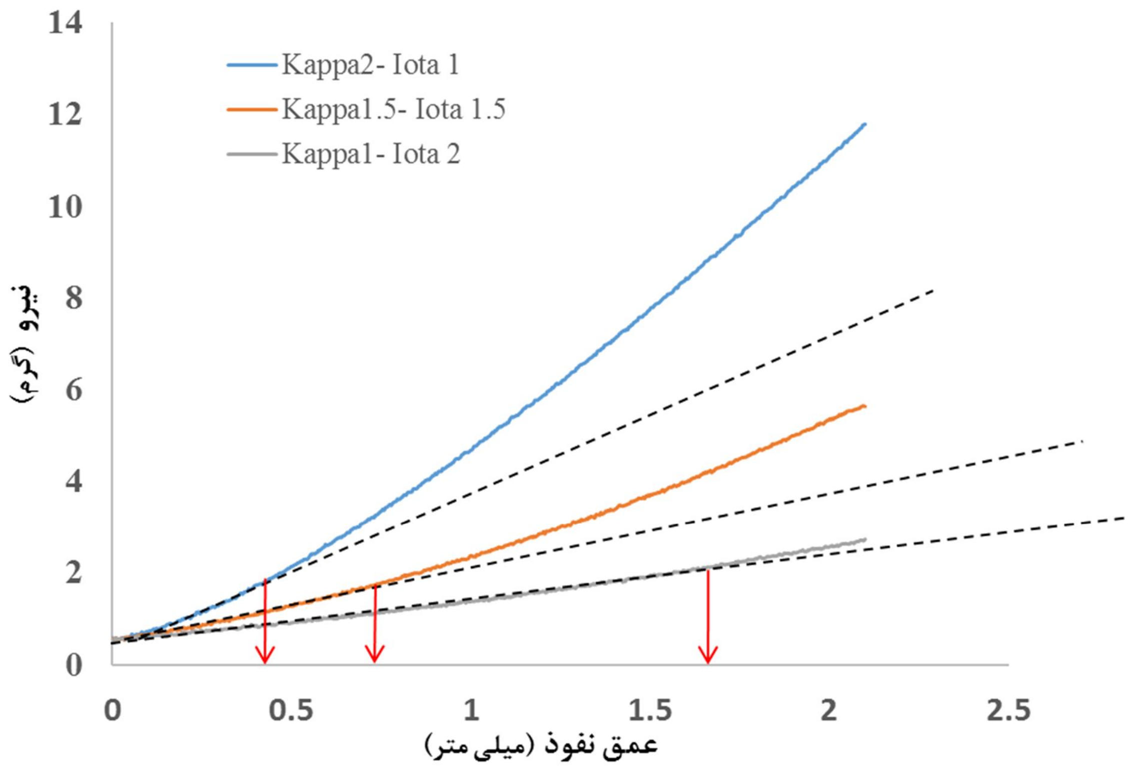
نتیجه حضور یون کلسیم در تمامی نسبت‌ها به‌جز نسبت غالب از یوتاکاراگینان (نسبتاً مشابه) مقادیر بالاتری نشان داده است.

رهایی تنش در ناحیه غیرخطی

ویسکوالاستیسیته جزء خصوصیات ذاتی مواد می‌باشد و به‌صورت قابلیت ذخیره انرژی (جزء الاستیک) در هنگام اعمال تغییر شکل و میزان اتلاف (جزء ویسکوز) انرژی پس از رهاسازی از تنش بیان می‌شود. خصوصیت الاستیسیته مواد تحت تاثیر قابلیت انبساط اتصالات در ساختار بلوری و خصوصیت ویسکوز در نتیجه انتشار اتمی و یا مولکولی در ساختار بی‌شکل ماده است. در آزمون رهایی تنش، خصوصیات ویسکو الاستیک ژل‌ها تحت تاثیر تغییر در نسبت بیوپلیمری و در قدرت یونی ثابت، جهت ارزیابی تاثیر تجمعات زنجیره‌ای در حضور یون‌های پتاسیم و کلسیم مورد ارزیابی قرار گرفت. ارزیابی خصوصیات ویسکوالاستیک در ناحیه خطی به دلیل وابستگی به تک پارامتر زمان، دارای برتری به دلیل اعتبار داده‌های خروجی می‌باشد. از سوی دیگر، به دلیل پایین بودن کرنش در ناحیه خطی در ژل‌های حاصل از منابع بیوپلیمری، توزیع تنش با اعمال نیرو و تغییر شکل به‌صورت هماهنگ در تمامی ساختار صورت نمی‌گیرد. از سوی دیگر تغییرات تنش به زمان در دوره رهایش در نیروی تغییر شکل پایین به دلیل زمان طولانی رسیدن به حالت تعادلی، دارای عدم پایداری در ارزیابی خصوصیات ویسکوالاستیک است. از این‌رو جهت توزیع هماهنگ نیرو در تمامی ساختار و ارزیابی خصوصیات ویسکوالاستیک ژل‌های مخلوط، آزمون رهایی تنش در ناحیه غیرخطی صورت گرفت. قبل از اجرای آزمون سطح کرنش به‌صورت پله‌ای تا نقطه‌ای افزایش پیدا کرد که اثر تجمع نیرو (بشکه‌ای شدن) در ساختار ظاهر نشود.



شکل 9- تغییرات نیرو در برابر عمق نفوذ به‌عنوان تابعی از نسبت‌های مختلف کاپا و یوتاکاراگینان در حضور یون پتاسیم.
خط چین نشان‌دهنده خط مماس بر منحنی می‌باشد.



شکل 10- تغییرات نیرو در برابر عمق نفوذ به‌عنوان تابعی از نسبت‌های مختلف کاپا و یوتاکاراگینان در حضور یون کلسیم. خط چین نشان‌دهنده خط مماس بر منحنی می‌باشد.

بر مبنای زمان تنزل تنش اولیه، داده‌های حاصله نشان‌دهنده وابستگی زمان به غلظت جزء کاپاکاراگینان در مخلوط بیوپلیمری می‌باشد. با افزایش نسبت کاپاکاراگینان در ژل‌های مخلوط در حضور هر دو یون مورد بررسی، زمان تنزل تنش اولیه به‌عنوان شاخص رفتار الاستیک افزایش پیدا نمود. از سوی دیگر بررسی تاثیر یون‌های مورد بررسی به‌عنوان عوامل ایجادکننده تجمعات زنجیره‌ای نشان‌دهنده افزایش زمان تنزل تنش در ساختارهای تشکیل شده در تمامی نسبت‌های بیوپلیمری در حضور یون پتاسیم بود. افزایش زمان تنزل تنش اولیه در ژل های میوه‌ای حاوی کاپاکاراگینان در حضور یون پتاسیم در قیاس با سایر عوامل ژل‌دهنده با مقادیر بالاتری گزارش گردیده است (Gamero و همکاران، 1993). بر این مبنا می‌توان چنین بیان کرد که به دلیل ایجاد تجمعات درون زنجیره‌ای و تشکیل ساختار شبکه‌ای با میزان درهم تنیدگی بالاتر مابین زنجیره‌ها در مقایسه با ایجاد ساختار بین زنجیره‌ای در حضور یون کلسیم، شبکه تشکیل شده در حضور یون پتاسیم دارای پایداری بالاتر و در نتیجه، تنزل تنش اولیه در زمان طولانی‌تری نسبت به نمونه دارای یون کلسیم می‌باشد (جدول 1). نتایج حاصل از مطالعه تنزل تنش اولیه شبکه ژل تشکیل شده در حضور پتاسیم و کلسیم با آنچه در مطالعه رفتار ناحیه خطی در آزمون سوراخ کردن مشاهده شد دارای تطابق می‌باشد. همچنین نتایج محاسبه مدول بر مبنای پارامتر k2 حاصل از برازش منحنی با استفاده از مدل پلگ با روند تغییرات مشاهده شده در خصوص مدول حاصل از آزمون سوراخ کردن دارای مطابقت می‌باشد.

نتیجه‌گیری

کاراگینان با دارا بودن فرم‌های متفاوت قابلیت به‌کارگیری به‌عنوان مخلوطی جهت طراحی بافت برای استفاده در موارد متفاوت غذایی تا دارویی را دارد. هر یک از فرم‌های کاراگینان با توجه به خصوصیات زنجیره‌ای، قابلیت تشکیل ساختار در حضور یون‌های تک و دو ظرفیتی را دارا می‌باشد. تاثیر تجمع زنجیره‌ای بر تشکیل شبکه ژلی با توجه به حضور یون تک و یا دو ظرفیتی در محیط از یک‌سو و از سوی دیگر خصوصیات پلی‌الکترولیکی زنجیره‌های کاپاکاراگینان

قابلیت تغییرپذیری در بافت را ایجاد می‌کند. همچنین حضور هر یک از یون‌ها در محیط با توجه بـه تمایـل بـه شـرکت در تشـکیل جـزء مطلوب موجب اثرگذاری بر بافت نهایی مـی‌شـوند. تغییـر در نسـبت بیوپلیمرها در ژل مخلوط با توجه بـه حضـور دو خصوصـیات کـاملا متضاد از هر یک از بیوپلیمرها موجب تعدیل رفتاری می‌گردد. تغییر در نسبت جزء با ساختاری سخت و شکننده با ساختاری نرم و الاسـتیک به رفتاری میانه از هر دو بیوپلیمر در ژل مخلوط را نشـان مـی‌دهـد. نتایج آزمون بافت‌سنجی نشان داد که پارامتر سـفتی، نقطـه تسـلیم، طول ناحیه خطی، میزان ارتجاعیت و تنزل تنش اولیه ژل‌های تشکیل شده در نتیجه اختلاط کاپا و یوتاکاراگینـان در حضـور یـون پتاسـیم نسبت به کلسیم مقادیر بالاتری را ایجاد کرد. سختی ژل‌ها در سطح 2/5 و 5 میلی‌مول در حضور یون کلسیم بالاتر از نمونه‌هـای مشـابه دارای پتاسیم بود. مدول تغییر شکل‌پذیری سـامانه مخلـوط ژلـی در حضور نمک کلسیم به دلیل تشکیل ساختار بـین زنجیـره‌ای مقـادیر بالاتری نسبت به سامانه تشکیل شده در حضور پتاسیم نشان داد که در نتیجه افزایش مدول، پارامتر سـفتی بـا افـزایش قـدرت یـونی در تمامی نسـبت‌هـا کـاهش پیـدا کـرد. رفتـار تغییـرات مـدول تغییـر شکل‌پذیری با مدول محاسبه شده با استفاده از مدل پلـگ- نورمنـد مطابقت داشت. نتایج حاصل از این پژوهش به روشنی نشـان‌دهنـده تاثیرگذاری تجمع زنجیره‌ای در تشکیل شبکه ژلی می‌باشد. همچنین بـا تغییـر در نسـبت بیـوپلیمرهـا در ژل نهـایی مـی‌تـوان طیفـی از خصوصیات میانه از هر بیوپلیمر را ایجاد نمود.

جدول 1- نتایج حاصل از برازش رفتار رهایش تنش با استفاده از مدل پلگ- نورمند در نسبت های بیوپلیمری کاپا- یوتاکاراگینان در حضور یون پتاسیم و کلسیم

نسبت بیوپلیمرها	یون کلسیم				یون پتاسیم			
	F(0)	$K_1(s)$	K_2	E	F(0)	$K_1(s)$	K_2	E
کاپا2- یوتا1	94/73[a]	13/15 [a]	2/19[a]	52/1[a]	42/48[a]	20/28[a]	2/98[a]	27/46[a]
کاپا1/5- یوتا5 /1	66/86[b]	12/43[a]	1/97[a]	33/8[b]	38/49[a]	16/63[b]	2/86[a]	25/4[a]
کاپا1- یوتا 2	35/95[c]	10/62[b]	2/5[b]	12/8[c]	25/28[b]	15/27[b]	2/01[b]	12/89[b]

منابع

Amici, E., A. H. Clark, V. Normand and N. B. Johnson (2002). "Interpenetrating Network Formation in Agarose– κ-Carrageenan Gel Composites." *Biomacromolecules* 3(3): 466-474.

Dumitriu, S. (2004). Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, CRC press.

Gamero, M., S. Fiszman and L. Duran (1993). "Stress relaxation of fruit gels. Evaluation of models and effects of composition." *Journal of food science* 58(5): 1125-1128.

Gunasekaran, S., & AK, M. M. (2002). Cheese rheology and texture. CRC press.

Gregson, C. M., Hill, S. E., Mitchell, J. R., & Smewing, J. (1999). Measurement of the rheology of polysaccharide gels by penetration. *Carbohydrate polymers*, 38(3), 255-259.

Hermansson, A.-M., E. Eriksson and E. Jordansson (1991). "Effects of potassium, sodium and calcium on the microstructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels." Carbohydrate Polymers 16(3): 297-320.

Imeson, A. (2011). Food stabilisers, thickeners and gelling agents, J*ohn Wiley & Sons.*

Lai, V., P. L. Wong and C. Y. Lii (2000). "Effects of Cation Properties on Sol-gel Transition and Gel Properties of κ-carrageenan." J*ournal of food science* 65(8): 1332-1337.

Lau, M., J. Tang and A. Paulson (2000). "Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels." *Food Research International* 33(8): 665-671.

Li, L., R. Ni, Y. Shao and S. Mao (2014). "Carrageenan and its applications in drug delivery." *Carbohydrate polymers* 103: 1-11.

Liu, S. and L. Li (2016). "Thermoreversible gelation and scaling behavior of Ca 2+-induced κ-carrageenan hydrogels." *Food Hydrocolloids* 61: 793-800.

MacArtain, P., J. Jacquier and K. Dawson (2003). "Physical characteristics of calcium induced κ-carrageenan networks." Carbohydrate Polymers 53(4): 395-400.

Mao, R., J. Tang and B. Swanson (20. Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels." *Carbohydrate polymers* 41(4): 331-338.

MOHSENIN, N. N. (1970). "Application of engineering techniques to evaluation of texture of solid food materials." *Journal of Texture Studies* 1(2): 133-154.

Montero, P. and M. Pérez-Mateos (2002). "Effects of Na+, K+ and Ca 2+ on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate." Food Hydrocolloids 16(4): 375-385.

Morris, E. R. (1990). Mixed polymer gels. *Food gels, Springer:* 291-359.

Morris, E. R., D. A. Rees and G. Robinson (1980). "Cation-specific aggregation of carrageenan helices: domain model of polymer gel structure." *Journal of molecular biology* 138(2): 349-362.

Morris, V. and P. Belton (1982). "Influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of iota-carrageenan." *Progress in food and nutrition science.*

Norziah, M., S. Foo and A. A. Karim (2006). "Rheological studies on mixtures of agar (Gracilaria changii) and κ-carrageenan." *Food Hydrocolloids* 20(2): 204-2.17

Parker, A., G. Brigand, C. Miniou, A. Trespoey and P. Vallée (1993). "Rheology and fracture of mixed ι-and κ-carrageenan gels: Two-step gelation." *Carbohydrate Polymers* 20(4): 253-262.

Peleg, M. and M. Normand (1983). "Comparison of two methods for stress relaxation data presentation of solid foods." *Rheologica Acta* 22(1): 108-113.

Phillips, G. O. and P. A. Williams (2009). Handbook of hydrocolloids, *Elsevier*.

Saha, D. and S. Bhattacharya (2010). "Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food :a critical review." *Journal of food science and technolog*y 47(6): 587-597.

Thrimawithana, T., S. Young, D. Dunstan and R. Alany (2010). "Texture and rheological characterization of kappa and iota carrageenan in the presence of counter ions." *Carbohydrate Polymers* 82(1): 69-77.

Wang, M., X. Qiu and X. Zhang (2007). "Mechanical properties of super honeycomb structures based on carbon nanotubes." *Nanotechnology* 18(7): 075711.

Gunasekaran, S., & AK, M. M. (2002). Cheese rheology and texture. CRC press.

Gregson, C. M., Hill, S. E., Mitchell, J. R., & Smewing, J. (1999). Measurement of the rheology of polysaccharide gels by penetration. *Carbohydrate polymer*s, 38(3), 255-259

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 4, Oct- Nov 2018, p. 543-559

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 4، مهر- آبان 1397، ص. 559-543

Evaluation of the effect of chain association type on the textural characteristics of kappa- iota carrageenan mixed gel

A. Jajarmi[1], B. Emadzadeh[2*], R. Kadkhodaei[3]

Received: 2017.08.16
Accepted: 2018.01.01

Introduction: Carrageenans are a family of linear sulphated polysaccharides that have broad applications in the food sector and pharmaceutical industry. Based on the degree of sulphation (polyelectrolytes) in carrageenan, only Kappa and Iota carrageenan have the ability of forming a gel structure. The mechanical characteristics of their gels, however, is affected by the polyelectrolyte nature of their chains. Iota and kappa carrageenan provide elastic soft gel and brittle rigid one, respectively, in the presence of calcium and potassium salts as their favored ions; while their mixture provides a broad range of structures with unique textures. The combination of these two biopolymers would result in a broad range of unique textures for different applications. The aim of this Study was to determine the effect of chain association (molecular association) on the textural properties of kappa- Iota carrageenan mixed gel. The texture of gels was investigated through the puncture test to determine some properties including hardness, toughness, deformability modulus, resilience, yield point, and proportional limit. In addition, the stress relaxation test was applied to evaluate the effect of the chain association formed in the network on the stress decay parameter.

Materials and Methods: A commercial Kappa-carrageenan, Genugel type, and Iota- carrageenan, Genuvisco type without further purification were purchased from CP Kelco (Lille Skensved, Denmark). Potassium chloride (KCl) and calcium chloride dihydrate ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) of analytical grade were purchased from Merck company. The mixtures were prepared in 2:1, 1.5:1.5 and 1:2 ratios and the final concentration of 0.3% w/w biopolymer. Both calcium and potassium chloride were added using a strategy adopted for each salt for keeping the same ionic strength of molar concentrations of 2.5, 5 and 7 mmol in the biopolymer dispersions. The mechanical properties of the gels were investigated using an XT. T2 Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Surrey, UK). Peltier system was utilized in adjusting the temperature at 4°C. The samples were equilibrated at least 10 min before performing the test. Crosshead speed was adjusted at 10 mm/min to a 12 mm depth (50% from total length) from the surface of the samples using a 1 mm diameter cylindrical aluminum probe for puncture test and a 2 mm/min crosshead speed using a 75 mm diameter cylindrical aluminum probe in 20% strain was applied for the stress relaxation test during 60 second time interval. Pleg and Normand equation was applied for the determination of viscoelastic properties of samples.

Result & discussion: Among different methods in the mechanical study of biopolymer gel, the puncture test is a promising method due to its ability in applying normal and shear forces on and into the structure simultaneously. In the presence of calcium and Potassium salts, the same pattern in the puncture curve was observed with increasing of ionic strength in the medium. According to the chain association formed as a result of the ion type, the pattern shows a transient from the elastic to the plastic deformation with different limits. The hardness as a parameter that indicates a composite biopolymer network resistance to break up, showed a higher value for the network containing Potassium salt. It would be due to the formed intra chain association in the system. For calcium salt, the results revealed a small variation in the hardness parameter with increasing the ionic strength. The area under the curve of stress- time is defined as toughness of the structure. The network formed by the intra chain association in the presence of potassium shows a free chain movement which leads to a plastic deformation with absorbing more energy before breaking the gel structure. Concerning the type of chain association, higher values of deformability modulus in the gels containing calcium salt is reasonable. Resilience,

---

1, 2 and 3. PhD student, Assistant professor, and Associate professor- Department of Food Nanotechnology, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad, Iran.
(Corresponding author Email: b.emadzadeh@rifst.ac.ir)

yield point and proportional limit are the characters related to the network homogeneity and bond stretching. In the networks with no depletion region, applying an external force to the body would lead to a uniform change in the initial state of the structure. In this kind of netwoks, the force distributed in the whole structure uniformly and local stress is not created. The chain movement as a result of bond stretching, causes a back stress occurance in the structure. When the primary stress is eliminated, the accumulated back stress will make the polymer to return to its original form. Interweaving the network by the intra chain association will result in a homogenous network formation and subsequently, to a higher parameter values in the linear region. The large deformation measurements were performed through the stress relaxation test to study the response of the structure during the interval times and to evaluate the viscoelastic properties of biopolymers network. Longer stress decay time was observed for the network developed in the presence of Potassium salt. The result obtained by studying the stress decay rate was in agreement with the properties observed from the evaluation of the linear region in the puncture test. On the other hand, the deformability modulus values conform to the result from hypothetical asymptotic level of the normalized relaxation parameter.

Keywords: Chain association, Carrageenan gel, Textural properties.